

Zur Kenntniss der Rapinsäure

von

Dr. Julius Zellner.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie des weil. Prof. Benedikt an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1896.)

Vor einigen Jahren haben Reimer und Will¹ eine Abhandlung über die Bestandtheile des Rüböls veröffentlicht und in derselben der flüssigen Fettsäure des Rüböls, der sogenannten Rapinsäure, die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ vindicirt, wonach dieselbe als ein Isomeres der Ricinolsäure anzusehen wäre. Da seitdem die beiden Autoren nichts weiter darüber bekannt gemacht haben, so habe ich auf Anregung Professor Benedikt's das Studium der Rapinsäure wieder aufgegriffen, hauptsächlich um über die Beschaffenheit des dritten Sauerstoffatoms Aufschluss zu erhalten. Denn, da die Säure sich nicht acetyliren lässt, kann dasselbe kein Hydroxylsauerstoff sein, und die Annahme, dass eine gesättigte Ketosäure, für welche die gleiche Formel möglich wäre, vorliege, wird in Anbetracht der Additionsfähigkeit der Säure, sowie des Umstandes, dass Phenylhydrazin nicht einwirkt, hinfällig.

Ich habe zunächst die Reduction der Rapinsäure in Angriff genommen. Zu diesem Zwecke wurde Rapinsäure nach der Vorschrift von Reimer und Will (s. o.) hergestellt und auf diese Jodphosphor in ähnlicher Weise einwirken gelassen, wie dies seinerzeit Saytzeff² bei der Ölsäure gethan hat. Auf 10 g frisch bereiteten Jodphosphor (PJ_3) wurden 20 g der Säure

¹ Berl. Ber., 20, 2385.

² Journal für prakt. Chemie, 33, 308, 35, 369.

gegossen, etwa 10 g Wasser hinzugefügt und unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Dies wurde unter zeitweiligem Zusatz von Jod und etwas gelbem Phosphor so lange fortgesetzt, bis die Hübl'sche Jodzähl auf ein Minimum herabgegangen war.

Als dann lässt man erkalten, fügt zu dem Kolbeninhalt Äther und wässrige schweflige Säure, schüttelt gut aus, bis alles Jod verschwunden ist, trennt die ätherische Lösung, filtrirt dieselbe und vertreibt den Äther. Von Feuchtigkeit wird die Säure durch längeres Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure befreit. Stärkeres Erwärmen verträgt dieselbe nicht.

Die Säure stellt ein dickes, dunkelgelbes Öl dar. Das Baryum-, Zink- und Bleisalz sind gallertig-amorph. Das ebenfalls amorphe Calciumsalz wird in Form eines festen körnigen Niederschlages erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholisch-ammoniakalischen Chlorcalciumlösung fällt. Da dieses Kalksalz sich nicht umkrystallisiren lässt, konnten auch nur annähernde Zahlen erhalten werden.

1·086 g Substanz gaben 0·160 g CaSO₄.

1·055 g Substanz gaben 0·5836 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		(C ₁₈ H ₃₄ JO ₃) ₂ Ca	(C ₁₈ H ₃₄ JO ₂) ₂ Ca
Ca	4·33	4·44	4·65
J	29·88	28·53	29·60

Um den Ersatz des Jodes durch Wasserstoff zu bewirken, wurde nun die jodhaltige Säure mit nascirendem Wasserstoff behandelt. Zu diesem Zweck erhitzt man die Säure in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure 5—6 Stunden lang, filtrirt heiss vom ungelöst gebliebenen Zink ab, versetzt mit ziemlich viel Wasser und lässt erkalten. Das Reductionsproduct scheidet sich als fester, gelblich-weisser Kuchen an der Oberfläche ab. Derselbe wird abgehoben, mit Filtrirpapier getrocknet und zwei- bis dreimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure zeigt dann den Schmelzpunkt 69°.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2468 g Substanz lieferten 0·2799 g Wasser und 0·6856 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
C	75·76	76·05
H	12·60	12·67

Daraus ergibt sich zur Evidenz, dass die gebildete Säure nichts anderes als Stearinsäure ist.

Zum Überfluss wurde das Bleisalz nach Gmelin (Lehrbuch, S. 1385) dargestellt und der Bleigehalt durch Abrauchen mit Salpeter- und Schwefelsäure bestimmt.

0·689 g Substanz gaben 0·2666 g $PbSO_4$ (= 0·1819 g Pb).

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet
26·40	26·67

Die Reduction geht glatt von statten. Man erhält aus 26 g Rapinsäure direct 18 g analysenreine Stearinsäure, wobei die in der alkoholischen Lösung und in den Mutterlaugen befindlichen Mengen ganz vernachlässigt wurden. Aus dem Umstande, dass die Rapinsäure bei der Reduction Stearinsäure liefert, wäre zu schliessen, dass der dritte Sauerstoff, falls er wirklich vorhanden ist, durch Jodwasserstoff eliminirbar wäre, was jedoch den eingangs erwähnten Thatsachen widerspricht. Ich habe deshalb, obwohl Reimer und Will (l. c.) eine grosse Zahl von Analysen des rapinsäuren Zinkes gemacht haben, doch die Analyse dieses Salzes wiederholt. Um ein völlig reines Product zu erhalten, wurde die durch Extraction mit Äther gewonnene Krystallisation abermals mit diesem Lösungsmittel behandelt, wobei ein nicht unerheblicher Rückstand blieb, und erst der Verdampfungsrückstand dieser zweiten Extraction mit hochgradigem Alkohol ausgekocht. Das so erhaltene Zinksalz wurde noch dreimal aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann

ungefähr den von Will und Reimer angegebenen Schmelzpunkt. Derselbe ist jedoch nicht scharf.

Die Analyse führte zu Zahlen, welche von den bisher publicirten erheblich abweichen und den für einen Körper von der Zusammensetzung $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$ geforderten entsprechen.

0·2896 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·2748 g Wasser und 0·7348 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$	$(C_{18}H_{33}O_3)_2Zn$
C	69·12	68·89	65·55
H	10·64	10·52	10·02

Dieses analysirte Zinksalz wurde nun nochmals umkrystallisirt und abermals der Elementaranalyse unterworfen, um durch die Constanz der Zahlen eine Garantie für die Reinheit des Productes zu gewinnen. Die dabei erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

0·2068 g Substanz gaben 0·1952 g Wasser und 0·5253 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	69·27	68·89
H	10·48	10·52

Die Zinkbestimmung nach dem Verfahren von Reimer und Will ergab:

0·855 g Substanz gaben 0·1317 g ZnS (\equiv 0·0868 g Zn).

	Gefunden	Berechnet
Zn	10·15	10·36

Die Differenzen in den Kohlenstoffzahlen sind so gross, dass man wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen kann, dass das Zinksalz der Formel $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$ und nicht der bisher angenommenen in seiner Zusammensetzung entspricht.

Da das Rüböl nach Will und Reimer aus den Glyceriden der Behensäure, Erucasäure und Rapinsäure besteht, so müsste sich ein höherer Kohlenstoffgehalt der zuletzt genannten Säure auch in den Kohlenstoffzahlen des Rüböls selbst aussprechen. Es liefern nämlich theoretisch die obigen drei Glyceride folgende Zahlen:

	C	H
Glycerid der Behensäure ($C_{22}H_{43}O_2$) ₃ C ₃ H ₅	78·26%	12·66%
» » Erucasäure ($C_{22}H_{41}O_2$) ₃ C ₃ H ₅	78·71	12·17
» » Rapinsäure (alte Formel) ($C_{18}H_{33}O_2$) ₃ C ₃ H ₅ ...	73·30	11·15
» » » (neue Formel) $C_{18}H_{33}O_2$) ₃ C ₃ H ₅ ..	77·37	11·76

Es könnte demnach das Rüböl, wenn es wirklich nur aus den Glyceriden obiger drei Säuren besteht, keine niedrigeren Zahlen geben als 77·37% C und 11·76% H, falls man der Rapinsäure die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ zuschreibt. Die Analyse ergab nun folgende Zahlen:

0·2982 g Rüböl gaben 0·295 g Wasser und 0·836 g Kohlen-
säure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnetes Minimum
C.....	76·45	77·37
H.....	10·98	11·76

Diese Zahlen sind nun allerdings zu niedrig. Doch dürfte die Analyse eines so complexen Körpers, wie es das Rüböl ist, wohl nicht schwer ins Gewicht fallen.

Jedesfalls ist die Rapinsäure, wenn ihr auch, wie wir nachgewiesen zu haben glauben, die Formel $C_{18}H_{34}O_2$ zukommt, nicht identisch mit der gewöhnlichen Ölsäure, da sie, wie Reimer und Will nachgewiesen haben, die Elaidinreaction nicht zeigt.

Es müsste nunmehr, um den Ort der Doppelbindung aufzufinden, die Reaction, welche schmelzendes Kali mit der Säure gibt, und welche die oben genannten Autoren auch bereits durchgeführt haben, einem näheren Studium unterworfen werden.